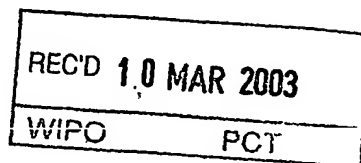


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

**Aktenzeichen:** 102 02 837.0  
**Anmeldetag:** 24. Januar 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von  
Toluolderivaten  
**IPC:** C 07 C 41/18

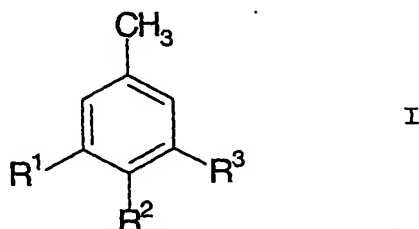
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Februar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

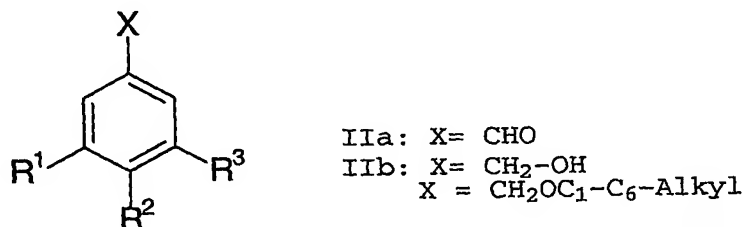
Weihmayr

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Toluolderivaten der Formel I,



15 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy bedeuten, durch Hydrierung von Benzaldehyden und/oder Benzylalkoholen der Formel II,



25 mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Katalysator wie folgt zusammensetzt:

30 mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Katalysator wie folgt zusammensetzt:

- 35 (a) mindestens ein Metall und/oder mindestens ein Oxid, Hydroxid oder Salz eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Nickel und Kupfer;
- 40 (b) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Metalle und/oder eines oder mehrerer Oxide, Hydroxide oder Salze eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Rhodium, Eisen, Silber, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zirkon, Zinn, Phosphor, Silicium, Arsen, Antimon, Bismut, Titan und Seltenerdmetallen, sowie
- 45 (c) 0 bis 5 Gew.-% eines Alkali- oder Erdalkalioxids, -hydroxids oder -salzes,

## 2

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (c), sofern nicht zusätzlich ein Träger verwendet wird, 100 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
5 Komponente (a) 40 bis 99 Gew.-% der Summe der Komponenten (a) bis (c) ausmacht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) 1 bis 40 Gew.-% der Summe der  
10 Komponenten (a) bis (c) ausmacht.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) 0,05 bis 5 Gew.-% der Summe der  
15 Komponenten (a) bis (c) ausmacht.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in einem Lösungsmittel durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als  
20 Lösungsmittel ein Ether, ein Alkylbenzol, Wasser oder Alkohol oder ein Gemisch dieser Lösungsmittel eingesetzt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in der Gasphase durchgeführt wird.  
25
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in der Schmelze der Verbindung II durchgeführt wird.
- 30 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei Drücken von 20 bis 250 bar und bei Temperaturen von 100 bis 260 °C durchführt.
- 35 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von 3,4,5-Trimethoxytoluol.

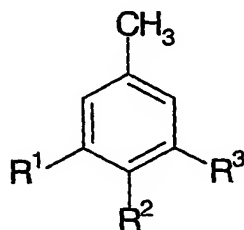
## Verfahren zur Herstellung von Toluolderivaten

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Toluolderivaten I,

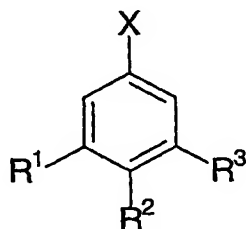
10



15

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy bedeuten, durch Hydrierung von Benzaldehyden und/oder Benzylalkoholen der Formel II,

20



IIa: X= CHO

IIb: X= CH<sub>2</sub>-OHX = CH<sub>2</sub>OC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

25

mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

Die katalytische Hydrierung von Benzaldehyden oder Benzylalkoholen II zu den entsprechenden Toluolderivaten I ist prinzipiell aus der Literatur bekannt.

30

Aus Synthesis, Band 8 (1993), Seite 799, ist bekannt, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, gelöst in Essigsäure in Gegenwart von 10 % Palladium auf Aktivkohle zu 3,4,5-Trimethoxytoluol zu hydrieren.

35

Nach Liebigs Annalen der Chemie 1976, Heft 7/8, Seite 1445 wird analog Syringaaldehyd (4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd) in Gegenwart von 10 % Palladium auf Aktivkohle ebenfalls in Eisessig zu 4-Hydroxy-3,5-dimethoxytoluol hydriert.

40

In Journal of American Chemical Society Band 79 von 1957, Seiten 179 - 184 ist die Hydrierung von 3,4,5-Trimethoxybenzylalkohol in Eisessig an Palladium auf Aktivkohle (10 %ig) beschrieben.

45

Nachteilig bei all den vorgenannten Verfahren ist, dass bei der Reaktion entstehendes Wasser mit Essigsäure ein korrosives Lösemittelgemisch bildet und dass ein teures Edelmetall als Hydrierkatalysator verwendet wird.

## 2

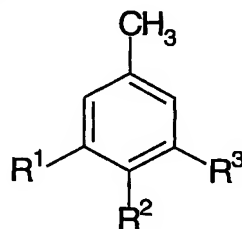
In EP 606072 wird über die Hydrierung von Benzaldehyden an geformtem, ein Platingruppenmetall enthaltendem Titanoxid berichtet. Die Edukte werden in nur 1 %iger wässriger oder ethanolischer Lösung und damit in hoher Verdünnung eingesetzt. Die Hydrierung verläuft mit geringem Umsatz und äußerst niedriger Selektivität. Als Nebenprodukte treten kernhydrierte bzw. entmethylierte Benzole auf.

Für die Hydrierung von p-Methoxybenzylalkohol zu p-Methoxytoluol werden nach J. Org. Chem., 1949, 14, Seite 1089, Kupferchromit-Katalysatoren und als Lösungsmittel Methanol eingesetzt. Die direkte Umsetzung von p-Methoxybenzaldehyd zu p-Methoxytoluol ist lediglich allgemein erwähnt jedoch mit keinem Beispiel belegt. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung von chromhaltigen Katalysatoren.

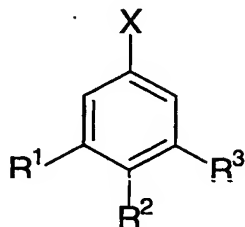
Die Hydrierung von Benzylalkoholen ist weiterhin in Chem. Eur. J. (2000), 6 (2), Seiten 313 - 320 beschrieben. Zum Einsatz kommen teure Edelmetall-Katalysatoren wie Rhodium auf Kohle oder Rhodium auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger, die zudem einen hohen Anteil an kernhydrierten Produkten liefern.

Es bestand die Aufgabe, ein mit hoher Ausbeute und Selektivität durchführbares Verfahren zur Herstellung von substituierten Toluolverbindungen zu entwickeln, das die genannten Nachteile vermeidet. Dabei sollten vor allem teure Edelmetall-Katalysatoren, chromhaltige Katalysatoren und korrosive Lösungsmittel vermieden werden. Nebenreaktionen wie die Kernhydrierung zu Cyclohexanderivaten, die Decarbonylierung der Aldehydfunktion oder die Abspaltung von Substituenten wie Alkoxy oder Halogen am Phenylring sollte möglichst vollständig verhindert werden.

Diese Aufgabe wird gelöst in einem Verfahren zur Herstellung von Toluolderivaten der Formel I,



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Hydroxyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy bedeuten, durch Hydrierung von Benzaldehyden und/oder Benzylalkoholen der Formel II,



IIa: X= CHO

IIb: X= CH<sub>2</sub>-OH

X = CH<sub>2</sub>OC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Katalysator wie folgt zusammensetzt:

10

(a) mindestens ein Metall und/oder mindestens ein Oxid, Hydroxid oder Salz eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Nickel und Kupfer;

15

(b) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Metalle und/oder eines oder mehrerer Oxide, Hydroxide oder Salze ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Platin, Rhodium, Eisen, Silber, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zirkon, Zinn, Phosphor, Silicium, Arsen, Antimon, Bismut, Titan und Seltenerdmetallen, sowie

20

(c) 0 bis 5 Gew.-% eines Alkali- oder Erdalkalioxids, -hydroxids oder -salzes,

25

wobei die Summe der Komponenten (a) bis (c) sofern nicht zusätzlich ein Träger verwendet wird, 100 Gew.-% beträgt.

Eine mögliche Ausführungsform des Katalysators enthält:

30

(a) 40 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) - (c), eines oder mehrerer Metalle und/oder eines oder mehrerer Metalloxide, -hydroxide oder -salze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Nickel und Kupfer;

35

(b) 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) - (c), eines oder mehrerer Metalle und/oder Metalloxide, -hydroxide oder -salze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Rhodium, Eisen, Silber, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zirkon, Zinn, Phosphor, Silicium, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle, sowie

40

(c) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten (a) - (c), eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalioxide, -hydroxide oder -salze.

45

## BEST AVAILABLE COPY

Im folgenden werden einige bevorzugte Ausführungsformen beschrieben, wobei die Bevorzugungen jeweils für eine einzelne Komponente wie auch für Kombination verschiedener Komponenten gelten. Die im folgenden angegebenen Mengenangaben beziehen sich auf die Summe

5 der Komponenten (a) - (c). Ein gegebenenfalls vorhandener Träger wurde in diesen Angaben nicht berücksichtigt.

Bevorzugte Katalysatoren sind solche, in denen die Komponente (a) 5 bis 100 Gew.-% ausmacht. Insbesondere bevorzugt sind Katalysa-  
10 toren, die Komponente (a) in 40 bis 99 Gew.-% enthalten.

Weiterhin sind Katalysatoren bevorzugt, in denen die Komponente (b) in 0 bis 50 Gew.-% und insbesondere in 1 bis 40 Gew.-% enthalten sind.

15

Bevorzugte Katalysatoren enthalten als Komponente (b) mindestens ein Metalloxid, Hydroxid oder Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Rhodium, Eisen, Silber, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zirkon, Zinn,

20 Phosphor, Silicium, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle.

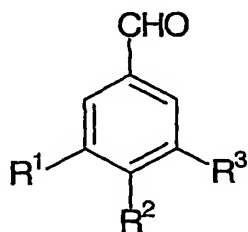
Besonders bevorzugte Katalysatoren enthalten als Komponente (b) mindestens ein Metalloxid, Hydroxid oder Salz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silicium, Zirkon, Molybdän, Man-

25 gan und Phosphor.

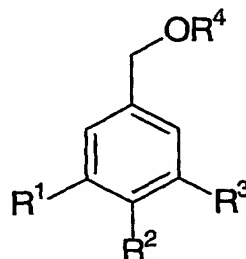
Als Komponente (c) werden in den erfindungsgemäßen Katalysatoren vorzugsweise Oxide oder Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Kalium, 30 Cäsium, Magnesium und Calcium und insbesondere bevorzugt Natrium eingesetzt.

Als Ausgangsstoffe können insbesondere Verbindungen der Formeln IIa und IIb einzeln oder als Gemische eingesetzt werden, in denen 35 R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> die obengenannte Bedeutung besitzen und R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten.

40



IIa



IIb

45 Die Katalysatoren können als homogene Katalysatoren in gelöster Form oder als heterogene Katalysatoren verwendet werden. Bei den heterogenen Katalysatoren kann es sich um Trägerkatalysatoren,

## 5

Vollkatalysatoren oder Raneykatalysatoren handeln, die in fest angeordneter, in suspendierter oder in gewirbelter Form angewandt werden. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise Oxide wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Zeolithe sowie Aktivkohle oder Mischungen davon in Betracht.

Die Herstellung der heterogenen Katalysatoren erfolgt in der Regel derart, dass man Vorläufer der Komponenten (a), optional zusammen mit Vorläufern der Komponenten (b) (Promotoren) und/oder optional mit Vorläufern der Spurenkomponenten (c) in Gegenwart oder Abwesenheit von Trägermaterialien (je nachdem welcher Katalysatortyp gewünscht ist) ausfällt, optional den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert. Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man den Träger mit einer Lösung der Komponenten (a) und optional (b) und/oder (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a) und optional (b) und/oder (c) auf den Träger nach an sich bekannten Methoden aufsprüht. Wenn nötig, können bei der Katalysator-Herstellung Bindemittel verwendet werden.

Als Vorläufer der Komponenten (a) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

Als Vorläufer der Komponenten (b) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

Als Vorläufer der Komponenten (c) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Alkalimetalle und Erdalkalimetalle wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

Die Fällung erfolgt im allgemeinen aus wässrigen Lösungen, wahlweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Wertes oder durch Änderung der Temperatur.

Üblicherweise trocknet man die so erhaltene Katalysatorvormasse bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150 °C, vorzugsweise von 80 bis 120 °C, vor.



## 6

Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500 °C, vorzugsweise von 200 bis 450 °C, in einem Gasstrom aus Luft oder Stickstoff vor.

5 Gegebenenfalls wird die Katalysator-Oberfläche passiviert, was üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 35 °C mittels Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wie Luft durchgeführt wird.

10 Man setzt die erhaltene calcinierte und gegebenenfalls passivierte Katalysatormasse im allgemeinen einer reduzierenden Atmosphäre aus ("Aktivierung"), beispielsweise indem man sie bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 500 °C, vorzugsweise von 150 bis 400 °C, 2 bis 60 h einem Gasstrom, der freien Wasserstoff  
15 enthält, aussetzt. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 20 bis 100 Vol.-% Wasserstoff und 0 bis 50 Vol.-% eines Inertgases wie Stickstoff.

Aus der bevorzugten Aktivierung des Katalysators direkt im Synthesereaktor ergeben sich verfahrensökonomische Vorteile.  
20

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich durch hohe Aktivität aus und ermöglichen hohe Durchsätze bei praktisch vollständigem Umsatz.

25 Die Hydrierung kann diskontinuierlich, insbesondere aber kontinuierlich durchgeführt werden. Beim kontinuierlichen Betrieb kann in Sumpf oder Rieselfahrweise, in der Gas- oder in der Flüssigphase gearbeitet werden.

30 Die Ausgangsstoffe der Formeln IIa und IIb sind nach den in der eingangs zitierten Literatur beschriebenen Verfahren zugänglich.

Die Verbindungen IIa und IIb können in Substanz, z. B. in der Gasphase oder als Schmelze hydriert werden. In manchen Fällen hat  
35 es sich als vorteilhaft erwiesen ein Lösungsmittel zuzusetzen.

Als Lösungsmittel sind solche geeignet, die ein ausreichendes Lösungsvermögen für die Ausgangsstoffe II und die Zielprodukte I  
40 aufweisen und die unter den Hydrierbedingungen stabil sind. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Tetrahydropyran, Polyethylenglykoldialkylether oder Polyethylenglykolmonoalkylether, Wasser, Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, Cyclohexanol, Alkylbenzole wie Toluol  
45 oder Xylole, Phenole wie Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon,

## 7

Pyrogallol oder Alkylether dieser Phenole. Es können auch Gemische dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Dioxan, Tetrahydropyran, Polyethylenglykoldialkylether, Polyethylenglykolmonoalkylether, Alkylbenzole, Wasser und Alkohole oder Gemische dieser Verbindungen. Insbesondere geeignet sind Ether oder Ether/Wasser Gemische. Gleichfalls bevorzugt sind Alkohole und Alkohol/Wasser Gemische, insbesondere Methanol und methanol/Wasser Gemische.

10

Hydriert wird z. B. eine 1 bis 60 gew.-%ige Lösung der Ausgangsstoffe II in den genannten Lösungsmitteln.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Hydrierung in der Gasphase ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt.

Man hydriert bei Temperaturen von wahlweise 20 bis 280 °C und Drucken von wahlweise 1 bis 300 bar, bevorzugt bei Temperaturen von 100 bis 260 °C und Drucken von 20 bis 250 bar.

Der zur Hydrierung eingesetzte Wasserstoff wird im allgemeinen in größerem stöchiometrischen Überschuss relativ zur Ausgangsverbindung II verwendet.

Er kann als Kreisgas in die Reaktion zurückgeführt werden. Der Wasserstoff kommt im allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Beimengen von Inertgasen, z. B. Stickstoff stören jedoch den Reaktionsablauf nicht.

Die durch die erfindungsgemäße Hydrierung herstellbaren Verbindungen I stellen wertvolle Zwischenprodukte dar, die zur Herstellung von Pharmaprodukten, Feinchemikalien und Pflanzenschutzmitteln verwendet werden können.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente.

Beispiele für erfindungsgemäße Katalysatoren:

Katalysator A: 60 Gew-% CuO; 40 Gew-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

40

Katalysator B: 65,4 Gew-% CoO; 20,2 Gew-% CuO; 8,3 Gew-% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 3,5 Gew-% MoO<sub>3</sub>; 2,4 Gew-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,2 Gew-% Na<sub>2</sub>O;

Katalysator C: 74,0 Gew-% NiO; 2,2 Gew-% MoO<sub>3</sub>; 23,8 Gew-% CuO; auf ZrO<sub>2</sub> als Träger;

45

## 8

Katalysator D: 77,7 Gew-% NiO, 13,6 Gew-% SiO<sub>2</sub>, 5,8 Gew-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
4,7 Gew-% ZrO<sub>2</sub>.

## Aktivierung des Katalysators A

5

In einem elektrisch beheizbaren Reaktor wurden 50 g Katalysator A, welcher von einem Stickstoffstrom von 100 NL/h durchströmt wurde, ausgehend von Raumtemperatur auf 250°C erhitzt. Für die folgenden 12 h wurden dem Stickstoffstrom 5 NL/h Wasserstoff bei-  
10 gemischt. Innerhalb der nächsten 5 h wurde anschließend der Stickstoff gegen reinen Wasserstoff ausgetauscht.

## Aktivierung der Katalysatoren B, C und D bei Normaldruck

15 Nach Füllung eines elektrisch beheizbaren Reaktors von 1 Liter Volumen mit dem Katalysator wurde bei einem Stickstoffstrom von 300 l/h die Temperatur ausgehend von Raumtemperatur stündlich um ca. 20 °C erhöht, bis 290 °C erreicht waren. Jetzt wurde innerhalb von 6 Stunden der Stickstoff gegen Wasserstoff ausgetauscht. Dazu  
20 wurde stündlich der Wasserstoffanteil um 50 l/h erhöht und gleichzeitig der Stickstoffanteil um 50 l/h verringert. Sind 300 l/h Wasserstoff-Zufuhr erreicht, wurde die Reaktortemperatur auf 300 - 310 °C erhöht und 48 Stunden bei 300 l/h Wasserstoff beibehalten. Der Katalysator wurde nach Abkühlung unter Argon ausge-  
25 baut und unter Tetraethylenglycoldimethylether gelagert.

## Herstellung von Toluolderivaten der Formel I

## Beispiel 1

30

Hydrierung von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in der Gasphase an Kupferkatalysatoren

Der Versuch wurde in einer Gasphasenapparatur, bestehend aus ei-  
35 nem Verdampfer, einem Reaktor und einem Kondensator durchgeführt. Die Ausgangsverbindung wurde im Wasserstoffgegenstrom im Verdampfer an Raschigringen verdampft. Der mit Ausgangsverbindung gesättigte Wasserstoffstrom wurde auf den bereits voraktivierten Katalysator zur Reaktion gebracht. Anschließend gelangten die Gas-  
40 ströme in einen Kondensator, aus welchem die flüssig anfallenden Produkte abgelassen werden konnten. Der Wasserstoffdruck in der Hydrierapparatur betrug während der Reaktion 1 bar.

Pro Stunde wurden 4,5 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd im Wasser-  
45 stoffgegenstrom an Raschigringen verdampft und bei einer Temperatur von 260 °C über 50 g voraktivierten Katalysator A geleitet. Das Wasserstoff-Edukt-Verhältnis (mol/mol) betrug ca. 4:1.

## 9

Bei einem Umsatz von 94 %, wurde eine Selektivität von 85 % erreicht.

## Beispiel 2

5

Hydrierung von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in der Flüssigphase an Nickelkatalysatoren

- 10 In einem 300 ml Druckreaktor wurden 1 g Katalysator D in einem Katalysatorkorbeinsatz vorgelegt und mit 10 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in 100 g Methanol versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck bei 200 bar und einer Temperatur von 180 °C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Anschließend wurde
- 15 der Reaktor entspannt. Der Umsatz an Aldehyd betrug 100 %. Die Ausbeute am gewünschten Toluolderivat lag bei 91 %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Aldehyds.

## Beispiel 3

20

Hydrierung von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in der Flüssigphase an Cobaltkatalysatoren

- 25 Analog zu Beispiel 2 wurden 10 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd gelöst in 100 g Tetrahydrofuran an 1 g Katalysator B hydriert. Der Umsatz an Aldehyd betrug 100 %. Die Ausbeute am gewünschten Toluolderivat lag bei 96 %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Aldehyds.

## 30 Beispiel 4

Hydrierung einer Schmelze von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in der Flüssigphase

- 35 Analog zu Beispiel 2 wurden 10 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd ohne Lösungsmittel an 1 g Katalysator C hydriert. Der Umsatz an Aldehyd betrug 100 %. Die Ausbeute am gewünschten Toluolderivat lag bei 94 %, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Aldehyds

40

45

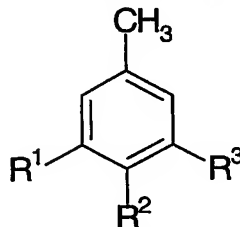
## Verfahren zur Herstellung von Toluolderivaten

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Toluolderivaten der Formel I,

10

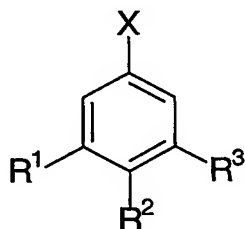


I

15

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy bedeuten, durch Hydrierung von Benzaldehyden und/oder Benzylalkoholen der Formel II,

20



IIa: X= CHO

IIb: X= CH<sub>2</sub>-OHX = CH<sub>2</sub>OC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

25

mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, der in der Beschreibung näher definiert wird.

30

35

40

45